

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-079189
(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int. Cl. B65D 25/34

(21)Application number : 09-244355 (71)Applicant : KISHIMOTO AKIRA
(22)Date of filing : 09.09.1997 (72)Inventor : HOSONO HIROKO
SUZUKI KEIKO
MARUHASHI KICHIJI
IMAZU KATSUHIRO

(54) RESIN-COATED CONTAINER HAVING GOOD FLAVOR-RETAINING PROPERTY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thermoplastic polyester-coated container improved markedly in flavor-retaining property.

SOLUTION: A container at least lined with a coating of thermoplastic polyester excels in flavor-retaining property such that the amount of the elution in water of acid terminal diester oligomer of the thermoplastic polyester stands below 2 ppm. In the case where at least part of the acid terminal diester, in the coating layer of this container, is an oligomer of the structure of terephthalic acid-butanediol-terephthalic acid, there is much impairment of the flavor and it is desirable for the amount of its elution in water to be below 1 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2002

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3697854

[Date of registration] 15.07.2005

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79189

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl.⁸

B 6 5 D 25/34

識別記号

F I

B 6 5 D 25/34

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平9-244355

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(71) 出願人 393018613

岸本 昭

神奈川県横浜市金沢区釜利谷東3丁目28番
6号

(72) 発明者 細野 寛子

東京都目黒区三田1-4-3 恵比寿ガー
デンテラス1-404

(72) 発明者 鈴木 啓子

神奈川県横浜市旭区さちが丘25

(72) 発明者 丸橋 吉次

神奈川県横浜市港北区日吉本町6-35-5

(74) 代理人 弁理士 鈴木 郁男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 香味保持性に優れた樹脂被覆容器

(57) 【要約】

【課題】 香味保持性が顕著に向上した熱可塑性ポリエステル被覆容器を提供するにある。

【解決手段】 少なくとも内面が熱可塑性ポリエステルで被覆されている容器において、前記熱可塑性ポリエステルの酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量が2ppm以下であることを特徴とする香味保持性に優れた樹脂被覆容器。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも内面が熱可塑性ポリエステルで被覆されている容器において、前記熱可塑性ポリエステルの酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量が2ppm以下であることを特徴とする香味保持性に優れた樹脂被覆容器。

【請求項2】 酸末端ジエステルの少なくとも1部がテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸の構造のオリゴマーであり、その水溶出量が1ppm以下である請求項1記載の樹脂被覆容器。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステルがブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物である請求項1または2記載の樹脂被覆容器。

【請求項4】 ガラス転移温度70℃以上のポリエステルから成る表面樹脂層と、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物から成る下地樹脂層との積層体で、少なくとも内面が被覆されている請求項1乃至2記載の樹脂被覆容器。

【請求項5】 被覆金属缶である請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂被覆容器。

【請求項6】 被覆金属容器蓋である請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂被覆容器。

【請求項7】 被覆金属箔カップである請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂被覆容器。

【請求項8】 被覆金属箔を用いた柔軟包装体である請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂被覆容器。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、少なくとも内面が熱可塑性ポリエステルで被覆されている容器における香味保持性の改良に関するものであり、より詳細には特定の香味阻害成分の溶出抑制による樹脂被覆容器の香味保持性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレート(PET)やポリブチレンテレフタレート(PBT)の如き熱可塑性ポリエステルは、機械的特性、耐衝撃性、耐熱性、透明性等に優れており、金属基体との積層体の形でツープース缶や缶蓋等の用途に広く使用されている。

【0003】従来、ポリエステル中のオリゴマー溶出を抑えてフレーバー保持性を向上させた金属ラミネート用フィルムについても既に提案がなされており、例えば、特開平8-1862号公報(東レ)には、ポリエステルの金属基体上に押出ラミネートし、該ポリエステルが融点120~265℃、アセトアルデヒド含有量が35ppm以下であり、製缶後のポリエステルの密度の最小値

が1.39g/cm³以下である缶形成用ポリマー被覆積層体が記載されている。

【0004】特開平7-330924号公報(帝人)には、融点が210~245℃、ガラス転移点が60℃以上のポリエステル(I)99~60重量%と、ポリブチレンテレフタレートとを主体とする融点が180~223℃のポリエステル(II)1~40重量%とからなるポリエステルフィルムにおいて、該ポリエステルフィルム中のテレフタル酸(TA)、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(BHET)、モノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(MHET)、モノメチルテレフタレート(MMT)、及びモノメチル-モノ(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(MMMHET)から選ばれる1種以上のモノマー類の遊離した状態での含有量が300ppm以下であることを特徴とする金属板貼り合わせ加工用ポリエステルフィルムが記載されている。

【0005】特開平8-143687号公報(帝人)には、共重合芳香族ポリエステルからなるフィルムであって、該フィルムに含有される芳香族ジカルボン酸モノメチルエステルの量が50ppm以下であることを特徴とする金属板貼り合わせ加工用ポリエステルフィルムが記載され、更に、フィルムをイオン交換水で121℃、2時間の水抽出量が0.1mg/inch²以下であることも記載されている。

【0006】特開平7-132580、7-227946、7-331196号公報(東洋紡績)には、ポリエステル層中の環状三量体を0.7重量%以下にすることが記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】熱可塑性ポリエステル中には、その分解生成物であるアセトアルデヒドが存在し、このものは内容品の味を損なうことが古くから知られており、このアセトアルデヒドの量を低減させる提案も数多くなわれている。それに加えて問題なのは、熱可塑性ポリエステル中に不可避免的に混入するモノマーやオリゴマー等であり、これらは、水に対する抽出傾向や、内容品の味に対する影響も千差万別であって、尚不明な点が多い。

【0008】例えば、先行技術で引用されているテレフタル酸、BHET、MHET、MMT、MMMHET等の遊離したモノマー類は、味への影響度が比較的少ないものであり、それらの総水抽出物の量のみの制限しても、保香性を保つことは困難であると考えられる。

【0009】また、ポリエステル中の環状三量体は樹脂中に最も多いオリゴマー成分であるが、水への溶解性が低く、内容品への移行量が少ない。また、安定な構造なので、加水分解してより低分子の物質に変化することも少ない。更に、味への影響度も少ない。

【0010】かように、熱可塑性ポリエステル中に内容

物の味を阻害する成分が含まれていること自体は知られていたが、内容物の香味保持性に最も影響を与える香味阻害成分が何であるかは未だ不明であった。特に、このような香味阻害成分としては、熱可塑性ポリエステルに本来含有されているものと、被覆容器の成形段階或いは内容物の保存性向上のための加熱殺菌段階で発生するものが考えられるが、この点についての解明も未だ十分なされていないのが現状である。

【0011】更に、内面が熱可塑性ポリエステルで被覆された容器、特に金属基体の内面側にポリエステル被覆を設けた容器では、ポリエステルの製膜する際の熔融熱処理、フィルムを熱接着させる際の熱処理、成形後の缶体等の熱固定や印刷焼き付け等の熱処理、或いは更に熱間充填や加熱殺菌等の熱処理が反復されるので、これらの熱処理の香味保持性への影響も無視できないといえる。

【0012】本発明者らは、熱可塑性ポリエステル中に、内容物の香味保持性に甚大な影響を与える香味阻害成分を新たに発見し、この香味阻害成分の内容物中への溶出を低減させることにより、ポリエステル被覆容器の香味保持性を顕著に向上させることを見出した。

【0013】即ち、本発明の目的は、香味保持性が顕著に向上した熱可塑性ポリエステル被覆容器を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくとも内面が熱可塑性ポリエステルで被覆されている容器において、前記熱可塑性ポリエステルの酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量が2ppm以下であることを特徴とする香味保持性に優れた樹脂被覆容器が提供される。上記被覆層において、酸末端ジエステルの少なくとも1部がテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸の構造のオリゴマーである場合に、香味阻害作用が大きく、その水溶出量が1ppm以下であることが好ま

しい。これに関連して、熱可塑性ポリエステルがブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物である場合に、本発明は著効を奏するものである。また、同様に、ガラス転移温度70℃以上のポリエステルから成る表面樹脂層と、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物から成る下地樹脂層との積層体で、少なくとも内面が被覆されている場合にも、本発明は顕著な効果を奏するものである。本発明の樹脂被覆被覆容器は、種々の容器形態をとることができるが、金属缶、被覆金属容器蓋、被覆金属箔カップ、或いは被覆金属箔を用いた柔軟包装体等の形で好適に使用される。

【0015】

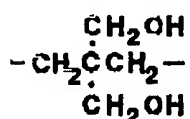
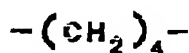
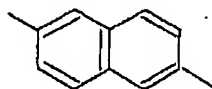
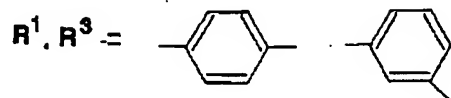
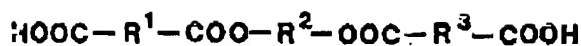
【発明の実施形態】

【作用】本発明は、ポリエステル中の酸末端ジエステルオリゴマーが、ポリエステルからの溶出物中の香味阻害成分であるという発見に基づくものである。酸末端ジエステルオリゴマーは、水中に移行する傾向が大きく、しかも水中に移行した状態では極めて微量であっても香味を損なう傾向が極めて強い。本発明では、この酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量を2ppm以下に抑制することにより、ポリエステル被覆容器の香味保持性を顕著に向上させることができる。

【0016】酸末端ジエステルオリゴマーとは、ポリエステルを構成する1モルのジオール成分と2モルの二塩基酸成分とが結合したもので、両末端にカルボキシル基と中間に2個のエステル単位とを含有するものであり、その化学構造は、例えば下記式(1)で表される。

【0017】

【化1】



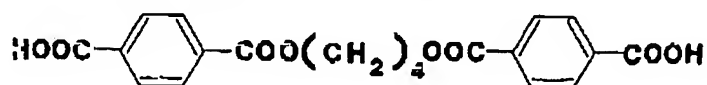
(1)

【0018】これらの内でも、特にポリブチレンテレフタレート（PBT）由来のオリゴマーであるテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸、即ち下記式（2）

で表されるオリゴマーは香味阻害作用が特に強い。

【0019】

【化2】



(2)

【0020】また、上記の酸末端ジエステルオリゴマーは、レトルト処理等によって水中に容易に移行するオリゴマーの主成分の1つである。

【0021】ポリエステルフィルム中には、ポリエチレンテレフタレート（PET）なら環状三量体、PBTなら環状二量体が最も存在量の多いオリゴマーであるが、これらは水に溶けにくく、味への影響も少ない。

【0022】一方、テレフタル酸やMHET、BHET、MHBETなどのモノマーは水への溶解性が環状オリゴマーよりは高いが、存在量が少ない。

【0023】これに対して、酸末端ジエステルオリゴマーは、樹脂中の存在量は少ないが、レトルト処理や長期保存によって増加し、そしておそらく、より高分子の鎖状オリゴマーの加水分解によって増加し、内容品への移行量が増える（環状体はレトルト処理や長期保存では変

化しにくい安定な物質である）。

【0024】PBTのみでなく、PETや、AA（アジピン酸）共重合のPET及びPBT、IA（イソフタル酸）共重合のPET及びPBTの水移行オリゴマー成分中にも酸末端ジエステルは多い割合で存在する。これらも香味阻害作用が他のモノマーやオリゴマーより強かった。しかし、味への影響が最も強いのはテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸がエステル結合したPBTのオリゴマーであった。

【0025】酸末端ジエステルオリゴマーの同定 PBT単独重合体のフィルムをガラスビン中で蒸留水（イオン交換水を蒸留した水、以下同じ）に浸漬し、125℃1時間のレトルト処理を行って得た抽出水をロータリーエバポレーターで乾固直前まで濃縮し、濃縮物をジメチルホルムアミドに溶解する。0.45μmのフィ

ルターでろ過後高速液体クロマトグラフ装置（HPLCと略す）（東ソー製SC-8020）で水（酢酸0.5%含有）とアセトニトリル（酢酸0.5%含有）のグラジエントを利用し逆相カラム（東ソー製ODS-80Ts直径4.6×長さ150mm）を用いて各成分を分離し、254nmのUV検出器で吸収を測定した。同定のためLC-MS（日本分光製PLATFORMII）で各成分のMSスペクトルを測定した。更にHPLCのピークを分取して溶媒を揮散させた後、KBR錠剤法で日本電子製JIR-100を用いてIRスペクトルを測定した。HPLCチャートを図1に示す。また、HPLCチャート上の保持時間約24分に現れた大きなピークのIRスペクトルを図2に、またMSスペクトルを図3にそれぞれ示す。これらのスペクトルから、下記の構造式（2）で示されるテレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸がエステル結合している酸末端ジエステル（以下、TA-BD-TAと略す）と同定した。

【0026】水抽出物中に発見されたオリゴマーの単離精製品で官能評価を行った結果、TA-BD-TAは水中1ppmを超えた場合半数以上のパネルが異味異臭を感じた。同様の操作を行って得た、構造式（1）の酸末端ジエステルの内、他の構造のものでは、2ppmを超えて初めて香味阻害作用が現れた。

【0027】酸末端ジエステルオリゴマーは、一般に前記式（1）で表される。酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、があてはまる。アルコールとして、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコールがあてはまる。数種の具体例を式（1）に示す。化合物中の二つの酸の種類が異なっても香味阻害作用がある。

【0028】〔酸末端ジエステルオリゴマー量の低減手段〕熱可塑性ポリエステル中の酸末端ジエステルオリゴマーは、既に指摘したとおり、もともと熱可塑性ポリエステルに含有されているものと、その後の熱による熱分解及び加水分解でできるものがある。従って、熱可塑性ポリエステルとして、酸末端ジエステルオリゴマー含有量の少ないものを使用することも有効であり、更に熱による酸末端ジエステルオリゴマーへの分解を抑制することも有効である。以下、その数例について説明するが、本発明はこれらの例に限定されない。

【0029】（1）．酸末端ジエステルオリゴマー含有量の少ない樹脂を使用する。
酸末端ジエステルオリゴマー含有量のもともと少ない樹脂を使用することが基本的に重要である。この場合、既に指摘したとおり、酸末端ジエステルオリゴマー量と、環状2量体や環状3量体等のオリゴマー主成分の量との相関は一般に無いといえる。酸末端ジエステルオリゴマーを樹脂中から減らすためには、重合の終段を真空加熱し、固相重合により、ポリエステルの極限粘度を高め

て、酸末端ジエステルオリゴマーの含有量を低減させることが有効である。また、重合に際し、酸末端ジエステルオリゴマー濃度が少なくなるような触媒を選択することも重要であり、例えばPBTならば、Ti系触媒を用いるのが適当である。触媒量を酸末端ジエステルオリゴマーの濃度が低くなるような量にコントロールすることも有効である。

【0030】（2）．製膜温度を高くしない。

製膜温度、特に樹脂温をあまり高くしないことも酸末端ジエステルオリゴマーの溶出量を低減させるのに有効である。実際には、押し出し機中での樹脂温度や、樹脂温度×滞留時間の積が問題となる。酸末端ジエステルオリゴマーの少ないポリエステル樹脂を使用しても、樹脂温度が高い場合、或いは樹脂温度×滞留時間の積の値が大きい場合、酸末端ジエステルオリゴマーがポリエステル樹脂中に増えて溶出する。PBTとPETを主原料としたポリエステル樹脂では、樹脂温度を300℃以上にするとオリゴマーが増大することが確認されている。

【0031】（3）．酸化防止剤の添加。

酸化防止剤の添加も酸末端ジエステルオリゴマーの溶出量を抑制するのに有効である。ポリエステル中に酸化防止剤を加えないと、容器成形までの加熱履歴により、また、レトルト処理やその後の長期保存により、酸末端ジエステルオリゴマーの溶出量が増大する。特に、PBTには酸化防止剤の添加が必須である。しかしながら、アミン系酸化防止剤では分解物が内容品のフレーバーに悪影響を及ぼす。食品包装用途には、ビタミンE、もしくはフェノール系の酸化防止剤、特にIRGANOX1010が適している。

【0032】（4）．ポリエステル被覆層の二層化。

ポリエステル被覆層を二層化することも酸末端ジエステルオリゴマーの溶出を抑制するのに有用である。下層に酸末端ジエステルの多いPBT樹脂を用いても、表層にTgが70℃以上のポリエステル樹脂を使用すれば、下層からの溶出量が抑制される。特に、表層に、高IVのPET/I（イソフタル酸共重合PET）やNDC（2,6-ナフタレンジカルボン酸）共重合PETを使用すると、樹脂自身の溶出する酸末端ジエステル量が少ない上に、下層からの溶出を抑制する効果も高く、本発明の目的に望ましい。

【0033】（5）．PBTブレンド物の使用。

PBT単独を使用する代わりに、PBTを他のポリエステルとのブレンド物で使用することも、特に香味阻害作用の強い酸末端ジエステルオリゴマーTA-BD-TAの溶出量を少なくする上で有効である。もちろん、ブレンド物中のPBTの量比を少なくすると、溶出量をそれだけ低く抑えることが可能となる。

【0034】〔熱可塑性ポリエステル〕ポリエステルが誘導される酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、P-β-オキシエトキシ安息

香酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の二塩基性芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、シクロヘキサンジ酢酸等の脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1, 1, 2, 2-エタントトラカルボン酸、1, 1, 2-エタントリカルボン酸、1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタントトラカルボン酸、ビフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸等の多塩基酸等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0035】ポリエステルが誘導されるアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオール類や、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ソルビトール、1, 1, 4, 4-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等の多価アルコール等が挙げられる。勿論、これらは、単独でも或いは2種以上の組み合わせでも使用される。

【0036】本発明に用いるポリエステルは、上記酸成分及びアルコール成分のそれぞれ単独から成るホモポリエステルであってもよく、酸成分及びアルコール成分の少なくとも一方が複数の組み合わせから成るコポリエステルであってもよく、更には、上記ホモポリエステル乃至コポリエステルの2種以上のブレンド物であってもよい。本発明に用いるポリエステルにおいては、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸は二塩基酸成分の50モル%以上、特に70モル%以上で存在するのがよく、一方エチレングリコール及び/またはブチレングリコールはジオール成分の80モル%以上、特に90モル%以上で存在するのがよい。

【0037】本発明に用いるポリエステルは、上記酸成分と上記アルコール成分とを直接反応させる直接重合法或いは酸成分のジメチルエステルとアルコール成分とを反応させるエステル交換法等により製造されるが、酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量を2ppm以下に抑制するためには、ポリエステル中の酸末端ジエステルオリゴマーの含有量を300ppm以下、特に200ppm以下に抑制するのがよく、このためにエステル化触媒乃至重合触媒として、酸末端ジエステルオリゴマー生成量の比較的少ないTi系触媒を使用し、重縮合の少なくとも終段を固相重合で行うのがよい。

【0038】上記ポリエステル乃至ポリエステル組成物は、被覆層の物性と溶融押出特性の点から、0.5乃至2.0dl/g、特に0.6乃至1.5dl/gの固有

粘度(IV)を有するのが望ましく、また、耐熱性や加工性と溶融押出特性の点から、160乃至270℃、特に200乃至250℃の融点(Tm)を有することが好ましい。

【0039】本発明は、被覆層を形成する熱可塑性ポリエステルが、特にブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物である場合に、香味保持性の向上に特に役立つものである。

【0040】ブチレンテレフタレート系ポリエステル(PBT)は、金属等の基体に対する密着性に優れていると共に、被覆された積層体の状態で絞り加工やしごき加工に対する加工性にも優れており、落下衝撃等に対する耐衝撃性、更に衝撃を受けた後の密着性にも優れているという利点を有するものであるが、内容物の香味保持性が必ずしも十分でないという問題がある。本発明によれば、テレフタル酸-ブタンジオール-テレフタル酸(TA-BD-TA)の酸末端ジエステルオリゴマー、即ち前記式(2)で表されるオリゴマーの水溶出量を1ppm以下に抑制することにより、内容物の香味保持性をも向上させることができるものである。

【0041】ブチレンテレフタレート系ポリエステル(PBT)は、ホモポリエステルやコポリエステルの形で用いるよりも他のポリエステルとのブレンド物の形で用いるのが一般的であり、このブレンド物において、テレフタル酸は二塩基酸成分の40乃至100モル%、特に50乃至100モル%存在するのがよく、一方ブチレングリコールはジオール成分の80モル%以上、特に90モル%以上で存在するのがよい。テレフタル酸以外の酸成分或いはブチレングリコール以外のアルコール成分としては、前に例示したものが使用される。

【0042】本発明に用いるPBT含有ポリエステル組成物の好適な例として、(i)エチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと(ii)(a)ブチレングリコールと芳香族二塩基酸とから誘導されたエステル単位と(b)ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸とから誘導されたエステル単位とを100:0乃至50:50のモル比で含む共重合ポリエステルとを、(i):(ii)=90:10乃至30:70の重量比で含有する組成物が挙げられる。

【0043】本発明に使用する上記ポリエステル組成物において、上記ポリエステル成分(i)は形成される被覆に機械的強度や剛性及び耐熱性を付与する成分であり、一方共重合成分(ii)は形成されるポリエステル被覆の到達結晶化度を低いレベルに抑制すると共に、ポリエステル被覆層の加工性を向上させ、更に缶の用途に適用した際の耐デント性を向上させる成分であり、これらを組み合わせで用いることにより、耐熱性を低下させることなく、耐衝撃性の向上が得られる。

【0044】本発明の容器におけるポリエステル被覆層は、2層或いは3層以上の多層の積層構造を有していてもよい。即ち、オリゴマーの溶出傾向の大きいポリエステル層を下層とし、内容物の香味成分の吸着傾向の少ないポリエステル層を表層とすることにより、内容物の総合的な香味保持性を向上させることができる。

【0045】本発明の好適な容器では、ガラス転移温度70℃以上のポリエステルから成る表面樹脂層と、ブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステル或いはブチレンテレフタレート単位を主体とするポリエステルと他のポリエステルとのブレンド物から成る下地樹脂層との積層体で、少なくとも内面が被覆されるようにする。

【0046】上記PBT系ポリエステルの下地樹脂層が、金属基体との密着性や、耐衝撃性、加工性に優れたものであることは既に指摘したとおりであるが、上記表面樹脂層を設けることにより、内容物の香味成分の吸着を低いレベルに抑制し、腐食成分に対するバリア性を向上させ、被覆の耐熱性を向上させると共に、TAA-BD-TA系酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出をも抑制することができる。

【0047】ガラス転移点が70℃以上のポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）、酸成分の80乃至99モル%がテレフタル酸及び残りの1乃至20モル%がイソフタル酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸等から成るエチレンテレフタレート系共重合ポリエステルが挙げられる。

【0048】〔酸化防止剤〕酸末端ジエステルオリゴマーは、ポリエステル或いはその中に含まれる比較的高分子量のオリゴマーの熱分解によっても生成するので、この生成を防止するために酸化防止剤の配合が有効である。

【0049】本発明に用いる酸化防止剤は、分子量400以上の酸化防止剤であり、これに限定されるものではないが、高分子フェノール系酸化防止剤、例えば、テトラキス〔メチレン-3(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン(分子量1177.7)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン(分子量544.8)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン(分子量775.2)、ビス〔3,3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド〕グリコールエステル(分子量794.4)、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン(分子量783.0)、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕(分子量586.

8)、1,6-ヘキサンジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート(分子量638.9)等を用いることができる。中でも特に、テトラキス〔メチレン-3(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタンが好適である。

【0050】分子量400以上の酸化防止剤の他の例として、トコフェロール系酸化防止剤、例えば α -型、 β -型、 γ -型、 δ -型等のトコフェロールを挙げることができる。 α -トコフェロールが特に好適である。

【0051】これらの酸化防止剤は、前記ポリエステル乃至ポリエステル組成物100重量部当たり0.01乃至1.5重量部の量で用いる。

【0052】勿論、このポリエステル組成物には、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン(チタン白)等の顔料、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方に従って配合することができる。

【0053】〔基体〕本発明では、ポリエステル被覆層を設ける基体としては、金属板や金属箔、紙、他のプラスチックフィルム乃至シート等が挙げられる。これらの内でも、金属基体、特に各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板やそれらの箔が好適に使用される。

【0054】表面処理鋼板乃至箔としては、冷圧延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。板の表裏において、異なったメッキ乃至表面処理を行うこともできる。好適な表面処理鋼板の一例は、電解クロム酸処理鋼板であり、特に10乃至200mg/m²の金属クロム層と1乃至50mg/m²(金属クロム換算)のクロム酸化物層とを備えたものであり、このものは塗膜乃至フィルム密着性と耐腐食性との組合せに優れている。表面処理鋼板の他の例は、0.1乃至11.2g/m²の錫メッキ量を有するブリキ板である。このブリキ板は、金属クロム換算で、クロム量が1乃至30mg/m²となるような重クロム酸処理或いはクロム酸処理或いはクロム酸/リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0055】軽金属板乃至箔としては、所謂純アルミニウム板乃至箔の他にアルミニウム合金板乃至箔が使用される。耐腐食性と加工性との点で優れたアルミニウム合金板は、Mn:0.0乃至1.5重量%、Mg:0.0乃至5重量%、Zn:0.01乃至0.3重量%、Cu:0.01乃至0.25重量%、及びCr:0.01乃至0.25重量%、残部がAlの組成を有するものである。これらの軽金属板も、塗膜乃至フィルム密着性と耐食性の観点より表面処理を行うことが望ましく、これらの表面処理として、クロム処理、ジルコニウム処理、リン酸処理、アルマイト処理、アクリル酸処理等があ

る。このうちで金属クロム換算で、クロム量が5乃至300mg/m²となるようなクロム酸処理或いはクロム酸／リン酸処理が行われていることが望ましい。

【0056】金属基体の厚みは、箔の場合の2μmから板の場合の1mm迄変化する。

【0057】〔被覆乃至積層構造体及びその製造〕本発明において、ポリエステルを主体とする層は、押出コートにより金属等の基体上に設けられていても、或いは二軸延伸フィルムの形で金属基体上に熱接着されていてもよい。前者の場合、ポリエステルの製膜し、二軸延伸することなしに直接ラミネートすることができ、この場合にもシームレス缶等への加工を容易に行うことができる。また、後者の場合、ポリエステルの二軸分子配向による耐衝撃性や耐腐食性の向上効果がある。これら何れの場合にも、酸末端ジエステルオリゴマーの水溶出量を2ppm以下、特に1ppm以下に抑制することにより、内容物の香味保持性を高めることができる。

【0058】ポリエステル—金属ラミネートの押出コート法による製造は、金属板乃至箔を必要により加熱装置により予備加熱し、一對のラミネートロール間のニップ位置に供給する。一方、ポリエステルの、金属板乃至箔の両側に配置された押出機のダイヘッドを通して薄膜の形に押し出し、ラミネートロールと金属基体との間に供給し、ラミネートロールにより金属基体に圧着する。ラミネートロールは、一定の温度に保持されており、金属板にポリエステルから成る薄膜を圧着して両者を熱接着させると共に両側から冷却して積層体を得る。一般に、形成される積層体を更に冷却用水槽等に導いて、熱結晶化を防止するため、急冷を行う。

【0059】この押出コート法では、樹脂組成の選択とロールや冷却槽による急冷とにより、ポリエステル乃至ポリエステル組成物の層は、結晶化度が、低いレベル、非晶密度との差が0.05以下に抑制されているため、ついで行う絞り加工等に対する十分な加工性が保証される。勿論、急冷操作は上記例に限定されるものではなく、形成されるラミネートに冷却水を噴霧して、ラミネートを急冷することもできる。

【0060】金属基体に対するポリエステルの熱接着は、熔融ポリエステル層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度(T₁)は、一般に90℃乃至290℃、特に100℃乃至280℃の温度が適当であり、一方ラミネートロールの温度は10℃乃至150℃の範囲が適当である。

【0061】本発明において、積層体の製造に予め製膜されたポリエステルフィルムを使用することもできる。このフィルムは、上記ポリエステル組成物をT—ダイ法でフィルムに成形し、過冷却された未配向ののキャストフィルムとする。この未配向のフィルムを熱接着に用いることもできるし、また、このキャストフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルム

を熱固定したものをラミネートの製造に用いることもできる。

【0062】ポリエステル系フィルムは一般に二軸延伸されているのが好ましい。二軸配向の程度は、X線回折法、偏光蛍光法、複屈折法、密度勾配管法密度等でも確認することができる。フィルムの二軸延伸の程度は、0.04乃至0.18の複屈折を有するものが適当である。フィルムの延伸は一般に80乃至110℃の温度で、面積延伸倍率が2.5乃至16.0、特に4.0乃至14.0となる範囲から、ポリエステルの種類や他の条件との関連で、複屈折率が前記範囲となる延伸倍率を選ぶ。また、フィルムの熱固定は、130乃至240℃、特に150乃至230℃の範囲から、やはり前記条件が満足されるような熱固定温度を選ぶ。

【0063】一般に必要なでないが、接着用プライマーを用いる場合には、フィルムへの接着用プライマーとの密着性を高めるために、二軸延伸ポリエステルフィルムの表面をコロナ放電処理しておくことが一般に望ましい。コロナ放電処理の程度は、そのぬれ張力が44dyne/cm以上となるようなものであることが望ましい。

【0064】この他、フィルムへのプラズマ処理、火炎処理等のそれ自体公知の接着性向上表面処理やウレタン樹脂系、変性ポリエステル樹脂系等の接着性向上コーティング処理を行っておくことも可能である。

【0065】ポリエステルフィルムを使用するラミネート方法では、金属基体を加熱ロール等により用いるポリエステルの融点(T_m)以上の温度(T₁)に加熱し、ラミネートロール間に供給する。一方、ポリエステルのフィルムを、供給ロールから巻きほぐし、ラミネートロール間に金属基体をサンドイッチする位置関係で供給する。ラミネートロールは、加熱ロールよりも若干低い温度(T₂)に保たれており、金属基体の両面にポリエステルフィルムを熱接着させる。ラミネートロールの下方には、形成されるラミネートを急冷するための冷却水を収容した水槽が設けられており、この水槽中にラミネートを導くガイドローラが配置されている。ラミネートロールと冷却水との間には一定の間隔のギャップGを形成し、このギャップGに保温機構を設けて、一定の温度範囲(T₃)に保持し、ポリエステルの熔融相から固相への遷移状態において、配向の戻りによるフィルム厚み方向途中における二軸配向のピークが形成されるようにするのがよい。

【0066】金属板の加熱温度(T₁)は、一般にT_m+0℃乃至T_m+100℃、特にT_m+0℃乃至T_m+50℃の温度が適当であり、一方ラミネートロールの温度T₂は、70℃乃至180℃、特に80℃乃至150℃の範囲が適当である。上記の温度設定により、金属板上のポリエステルには、上記温度差に対応する温度勾配が形成され、この温度勾配は次第に低温側に移行しやがて消失するが、ポリエステルの表面側から金属板側への

厚み方向途中の部分が、溶融相から固相への遷移状態において配向の戻り現象を生じる温度領域を十分な時間をかけて通過するようにする。このために、ラミネートロール通過後のラミネートを、保温域で保温するのが有効である。

【0067】ポリエステルフィルムと金属素材の間に所望により設ける接着プライマーは、金属素材とポリエステル組成物層との両方に優れた接着性を示すものである。密着性と耐腐食性とに優れたプライマー塗料の代表的なものは、種々のフェノール類とホルムアルデヒドから誘導されるレゾール型フェノールアルデヒド樹脂と、ビスフェノール型エポキシ樹脂とから成るフェノールエポキシ系塗料であり、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂とを50:50乃至5:95重量比、特に40:60乃至10:90の重量比で含有する塗料である。接着プライマー層は、一般に0.01乃至10 μ mの厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予め金属素材上に設けてもよい。

【0068】本発明におけるラミネートの製造は、上記の方法に限定されない。即ち、予め形成された延伸乃至未延伸のフィルムと金属基体等との間に、前述したポリエステル乃至ポリエステル組成物を溶融押出する、所謂サンドイッチラミネーションによっても、ラミネートを製造することができる。この手段は、非常に融点の異なる複数の樹脂や基材密着性に劣る樹脂を積層できる利点を有する。勿論、エチレンテレフタレート系高結晶性ポリエステルフィルムと、金属基体を前述したポリエステルブレンド物の溶融物を介して積層するのにも有利に使用できる。

【0069】本発明に使用するポリエステルの厚みは、全体として、2乃至100 μ m、特に5乃至50 μ mの範囲にあるのが金属の保護効果及び加工性の点でよい。多層の場合、PBT乃至そのブレンド物層と、エチレンテレフタレート系ポリエステル(PET)層とは、96:4乃至4:96の厚み比を有するのがよい。

【0070】〔被覆容器〕上記の積層体は、通常の巻締用天地缶蓋、イージョーオープン蓋或いは溶接継目或いは接着継目用スリピース缶用素材等に使用する他、ツーピース缶用の素材として使用できる。例えば、上記のラミネート材を、それ自体公知の手段により絞り加工、薄肉化絞り乃至絞りーしごき加工に付してツーピース缶用缶胴とする。この場合、次の条件を用いることが好ましい。

【0071】先ず、絞り加工、薄肉化絞り加工乃至絞りーしごき加工は、ポリエステルの適正延伸温度、特にガラス転移温度以上、融解温度以下の温度で行うことが好ましい。即ち、この温度範囲では、ポリエステルは上記成形時に塑性流動して軸方向に有効に分子配向され、特に曲げ伸ばしによる薄肉化絞り加工、或いは絞りーしごき加工に於いて、ラミネート材の薄肉化が有効に行われ

る。また、上記加工はポンチとダイスとの組合せを用いて行われるが、ポンチとしては、平均粗さ(Ra)が0.01乃至3 μ m、特に0.1乃至2 μ mの側面を有するポンチを用いることが、加工後のカップの抜け性の点で好ましい。粗さのパターンは、一般にドット状(ディンプル状)のものが好ましい。

【0072】本発明の材料を用いたシームレス缶体は、前述したラミネート材を用いる点を除けば、それ自体公知の方法で製造される。即ち、このラミネートを円板等の形状に剪断し、これを絞りポンチと絞りダイスとの間で一段或いは多段の絞り加工に賦する。この絞り成形工程では、肉厚を均一化するためカップ側壁部の上方部分に軽度のしごきを加えたり、軸方向に絞りダイスのダイラジラス等の選定により、引張力を加えて曲げ伸ばしによる側壁の薄肉化を行ってよい。曲げ伸ばしによる薄肉化の詳細は、本発明者らによる特開平1-35004号公報に記載されている。深絞り缶の場合、絞り加工は、1段乃至多段で行うことができ下記式

$$RD = \frac{D}{d}$$

(式中、Dは剪断したラミネート材の径であり、dはポンチ径である。)で定義される絞り比RDは一段では1.2乃至2.5の範囲にあるのがよい。

【0073】また曲げ伸ばしの場合には、缶の側壁部の薄肉化の程度は素板厚(tB)の5乃至45%、特に5乃至40%程度となるように、即ち厚みの残留率が、55乃至95%、特に60乃至95%となるように薄肉化するのが有効である。そして上記絞り成形に加えて、しごき成形を附加するのが薄肉化の点で有効である。

【0074】しごき加工は、一段乃至多段で行うことができ、下記式

$$RI = \frac{t_0 - t_1}{t_0} \times 100$$

式中t₀はしごき加工前のラミネート材の厚みであり、t₁はしごき加工後のカップの側壁部の厚みである。で定義されるしごき率(RI)は1段としてのしごき加工で5~40%にあるのが良い。多段しごきの場合には、最初の方のしごきで、できるだけしごき率を大きく取り、加工後のカップの抜け性の点から最後のしごきリングでのしごき率を3乃至20%の範囲であるのが良い。

【0075】上記成形で得られる絞りカップは、必要によりトリミング、潤滑剤の揮発、外面印刷等の工程を通った後、ネックング、フランジ加工を行って缶蓋との巻締を行う缶体とする。尚、上記成形によって缶内面となるポリエステルフィルム層は、少なくとも表面が一軸あるいは二軸方向に分子配向されている。

【0076】本発明の被覆容器において、容器の少なくとも内面は、上述したポリエステルで形成されている

が、外面は同様にポリエステルで被覆されていてもよく、また他の樹脂や塗料で覆われていてもよい。

【0077】以上、本発明を金属ポリエステルフィルム積層体から成るツーピース缶について主に説明したが、本発明の被覆乃至積層構造物は、それ以外の用途にも有用であり、例えば金属箔にポリエステルの被覆したものは、これを、絞り成形してカップ状容器として用いることもできるし、可撓性蓋材、或いはパウチとして用いることができる。

【0078】

【実施例】本発明を次の例により、具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものはない。次の例における測定は、次の方法により行った。

【0079】1. 酸末端ジエステルオリゴマーの定量法
試験水1000g分をフラスコに移し35℃の水浴で加温しながらロータリーエバポレーターで乾固寸前まで濃縮し、フラスコ内の残留物をジメチルホルムアミド10mlに溶解した。この液を0.45μmのフィルターでろ過した後逆層カラム（東ソー製ODS-80Ts 直径4.6×長さ150mm）を装着した液体クロマトグラフ装置（東ソー製SC-8020）で溶離液に0.05%のリン酸を添加した水-アセトニトリルのグラジエントを利用して目的のオリゴマーを分離しUV検出器で定量した。アジピン酸含有オリゴマーのようなUV吸収の小さいオリゴマーはLC/MS（日本分光製PLATFORM II）を用いてエレクトロスプレーイオン化法で測定した。検量線は各物質とも液体クロマトグラフ装置で分取した各オリゴマーの精製品を用いて作成した。

【0080】2. 香味保持性の評価

試験水と、試験水と同等の殺菌条件で処理したガラスビ

ン入りの蒸留水（イオン交換水を蒸留した水）を、基本味識別テストに合格した20代～40代のパネル20名（男性15名、女性5名）により味とにおいを3点識別法で比較した。15人以上が蒸留水との差を識別できず、且つ試験水に異味異臭を感じなかった場合を○、10人以上が試験水と蒸留水との差を識別し、且つ試験水に異味異臭を感じた場合を×、上記以外の場合を△とした。

【0081】実施例1～3

固相重合法で作成した表1に示すような共重合比の異なる組成の樹脂に酸化防止剤としてビタミンEを0.1重量%の割合でブレンドし、樹脂温度260℃で内外面が20μmの厚みのアルミラミネート板を作成した。この樹脂被覆アルミ板にベトロレイタムを塗布し、円板を打ち抜き常法に従い浅絞りカップを成形する。次いでこの絞りカップの第1次、第2次薄肉化再絞り成形を行う。この絞りカップを常法に従ってドーミング成形を行い、潤滑剤の除去及び樹脂の歪み除去の目的で熱処理後、開口端縁部のトリミング加工、曲面印刷及び焼き付け乾燥、フランジ加工を行って内容量350mlのツーピース缶を作成した。

【0082】この缶を洗浄後350gの前述の蒸留水を充填し、蓋を巻締めた。この缶にレトルト釜にて125℃1時間のレトルト処理を行い、22℃で3ヶ月保存後の充填水を試験水とし、上記の方法に従って酸末端ジエステルの定量と官能評価を行った。得られた結果を表2に示す。

【0083】

【表1】

例番号		容器内面樹脂組成		
		(A) PBT共重合成分	(B) PET共重合成分	(A)と(B)のブレンド比率 (A)重量%/(B)重量%
実施例1		AA25	IA12	50/50
" 2		AA25	NDC12	50/50
" 3		-	CHDM12	0/100
" 4	表層	-	IA12	0/100
" 5	下層	AA30	IA12	50/50
" 6	表層	-	NDC12	0/100
" 7	下層	SA6	IA6, PEOHO, S	30/70
" 8		AA20	IA12	70/30
比較例1		AA25	IA12	50/50
" 2		-	IA12	0/100
" 3		AA25	IA12	50/50
" 4		AA25	IA12	90/10
" 5	表層	-	AA10	0/100
" 6	下層	AA25	IA12	50/50

表1中の略号

PBT : ポリブチレンテレフタレート

PET : ポリエチレンテレフタレート

AA25 : アジピン酸25モル%

(以下アルファベットの次の数字は共重合のモル%を表す)

IA : イソフタル酸

NDC : 2, 6-ナフタレンジカルボン酸

CHDM : 1, 4-シクロヘキサジメタノール

PEOHO : ペンタエリスリトール

- : 共重合成分が無いことを表す

【0084】

【表2】

例番号	酸末端ジエステルオリゴマー量(水中ppm)		香味保持性
	総量	TA-BD-TA量	
実施例1	1.40	0.20	○
" 2	1.10	0.20	○
" 3	1.50	0	○
" 4	1.50	0.30	○
" 5	1.20	0.15	○
" 6	1.30	0.50	○
比較例1	2.00	1.30	X
" 2	2.20	0	△
" 3	2.20	1.10	X
" 4	1.80	1.20	X
" 5	1.70	1.10	X

【0085】比較例1及び2

熔融重合法で作成した表1に記載した樹脂を使用した他は実施例1と同様に製缶し、充填水の試験を実施した。得られた結果を表2に示す。

【0086】比較例3

ラミネートする際の樹脂温度を300℃にする以外は実施例1と同様に行った。得られた結果を表2に示す。

【0087】比較例4

表1に記載した樹脂を用い、酸化防止剤を加えない他は実施例1と同様に行った。得られた結果を表2に示す。

【0088】実施例4、5及び比較例5

表層の樹脂は固相重合法で、下層の樹脂は熔融重合法で

作成した表1に記載した組成の樹脂を共押し出しすることにより樹脂層を二層構成とした。表層の厚みは5μm、下層の厚みは20μmとした。その他は実施例1と同様に缶を作成し充填水を試験した。

【0089】表層樹脂のTgは実施例4の樹脂が73℃、実施例5の樹脂が84℃、比較例5の樹脂が58℃であった。得られた結果を表2に示す。

【0090】実施例6

表1の組成の固相重合法で作成した樹脂にビタミンEを加えて作成した厚み20μmのフィルムを内面に、厚み12μmのPETフィルムを外面にウレタン系接着剤を介してアルミ箔にラミネートし、内寸110mm×15

0mmのパウチをヒートシーラーで成形した。このパウチに200gの蒸留水を充填してヒートシールを行い、130℃30分のレトルト処理後22℃で3ヶ月保存し充填水の試験を行った。得られた結果を表2に示す。

【0091】表2の結果から明らかなように、酸末端ジエステルオリゴマーの総溶出量が2ppm以下であり、そのうちTA-BD-TAの溶出量が1ppm以下である場合は香味保持性に優れていた。

【0092】

【発明の効果】本発明者らは、熱可塑性ポリエステル中に、内容物の香味保持性に甚大な影響を与える香味阻害

成分、酸末端ジエステルオリゴマーを新たに発見した。この香味阻害成分の内容物中への溶出量を2ppm以下、特にTA-BD-TAオリゴマーの溶出量を1ppm以下に低減させることにより、ポリエステル被覆容器の香味保持性を顕著に向上させる。

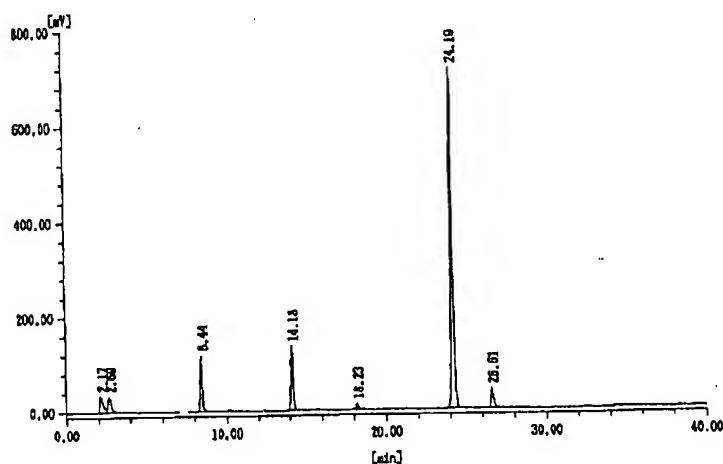
【図面の簡単な説明】

【図1】ホモポリブチレンテレフタレートの高速液体クロマトグラフ（HPLC）チャートを示す。

【図2】HPLCチャート上の保持時間約24分に現れた大きなピークのIRスペクトルを示す。

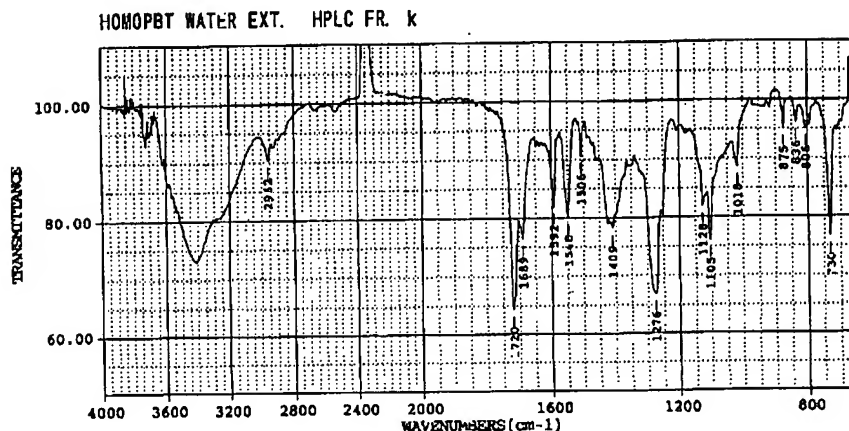
【図3】前記ピークのMSスペクトルを示す。

【図1】



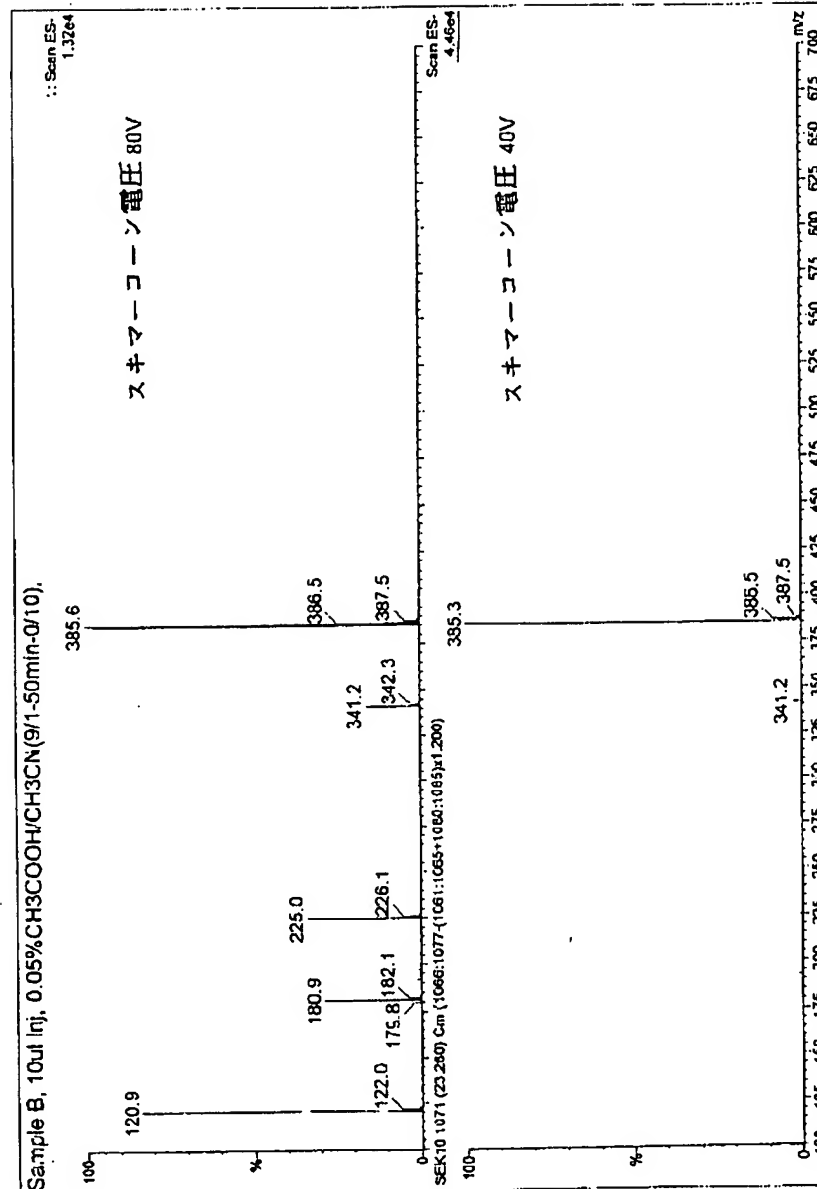
ホモPBTフィルムの水抽出物のHPLCチャート

【図2】



HPLCで保持時間24.2分に現れた化合物のIRスペクトル

【図3】



HPLCで保持時間24.2分に現れた化合物のMSスペクトル

フロントページの続き

(72)発明者 今津 勝宏
 神奈川県横浜市泉区和泉町6205-1 グリ
 ーンハイムいずみ野27-101